

**RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION**

**Publication number:** JP9146276  
**Publication date:** 1997-06-06  
**Inventor:** SHIMADA ATSUFUMI; SHIMOKAWA TSUTOMU; ENDO MASAYUKI  
**Applicant:** JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD  
**Classification:**  
**- International:** G03F7/004; G02B5/20; G03F7/022; G03F7/027; G03F7/029; G03F7/032; G03F7/033; G03F7/039; H01L21/027; G03F7/004; G02B5/20; G03F7/022; G03F7/027; G03F7/029; G03F7/032; G03F7/033; G03F7/039; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/039; G02B5/20; G03F7/004; G03F7/022; G03F7/027; G03F7/029; G03F7/033; H01L21/027  
**- european:**  
**Application number:** JP19950304023 19951122  
**Priority number(s):** JP19950304023 19951122

Report a data error here

**Abstract of JP9146276**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve heat resistance, adhesion, transparency, chemical resistance, etc., by incorporating a copolymer contg. unsatd. carboxylic acid and a specified epoxy group-contg. radical-polymerizable compd. as copolymerized components, a 1,2-quinonediazido compd. and a potential acid generating agent.  
**SOLUTION:** This compsn. contains a copolymer contg. unsatd. carboxylic acid and an epoxy group-contg. radical polymerizable compd. represented by the formula as copolymerized components, a 1,2-quinonediazido compd. and a potential acid generating agent. The copolymer may further contain other radical-polymerizable compd. copolymerizable with the unsatd. carboxylic acid and the epoxy group-contg. radical-polymerizable compd. as a copolymerized component. In the formula, each of R1 -R3 is H or 1-10C alkyl and (m) is an integer of 1-5.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-146276

(43)公開日 平成9年(1997)6月6日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1		G 0 3 F 7/039	5 0 1
G 0 2 B 5/20	1 0 1		G 0 2 B 5/20	1 0 1
G 0 3 F 7/004	5 0 3		G 0 3 F 7/004	5 0 3
7/022	5 0 1		7/022	5 0 1
7/027	5 1 1		7/027	5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-304023

(22)出願日 平成7年(1995)11月22日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 嶋田 篤文

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 下川 努

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 遠藤 昌之

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 大島 正孝

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

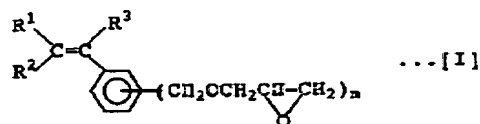
【課題】 感度、現像性、残膜率、耐熱性、基板との密着性、透明性および耐薬品性に優れたポジレジスト性感放射線性組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 不飽和カルボン酸、グリシジルオキシメチル基置換スチレン系モノマーおよびその他のモノマーからなる共重合体、(B) 1,2-キノンジアド化合物並びに(C) 潜在性酸発生剤を含有する感放射線性組成物が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 【A】(a-1) 不飽和カルボン酸および(a-2) 下記一般式【I】

## 【化1】



(上記一般式【I】中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は各々独立に、水素原子または炭素数1～10のアルキル基であり、 $m$ は1～5の整数である。)で示されるエポキシ基含有ラジカル重合性化合物、とを共重合成分として含有する共重合体、【B】1,2-キノンジアジド化合物、並びに【C】潜在性酸発生剤、を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 上記共重合体の共重合成分として、(a-3) 上記不飽和カルボン酸と上記エポキシ基含有ラジカル重合性化合物と共重合しうる他のラジカル重合性化合物を含有する請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、半導体集積回路、液晶ディスプレイ(以下、「LCD」という)用薄膜トランジスタ(以下、「TFT」という)回路などの回路製造用のマスクを作成するためのポジ型レジストとして好適な、さらには層間絶縁膜、カラーフィルタ用保護膜などの永久膜形成材料としても好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路(以下、「IC」という)の製造においては、高解像度を有するとともに高感度を有するレジストとして用いられる感放射線性樹脂組成物が求められている。

【0003】即ち、ICの製造の際には、サブミクロン以下の高解像度が得られるレジストが要求されることもあるが、一般的には数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ オーダーの解像度が得られ、且つ特に大口径化されたシリコンウェハを用いてスループットを上げて高い歩留まりを示す高感度レジストが強く要望されている。

【0004】また、例えばICの製造の際のシリコンウェハのエッチング工程では、大量にバッチ処理が可能なウェットエッチング方式で行われることが多く、このため形成されるレジストパターンには、基板との密着性やエッチング液に侵されない耐薬品性が必要とされる。またイオンインプラ工程などが加わる場合には、高温加熱に耐える耐熱性が要求される。

【0005】そして、従来、ノボラック樹脂と1,2-キノンジアジド化合物とを含むポジ型レジストが知られ

ており、ICの製造の際に多く用いられている。しかしながら、このポジ型レジストは、解像度には優れているが、上記のようなウェットエッチングに耐える耐薬品性、さらには感度、基板との密着性、耐熱性などについては十分な特性を有しているとはいえない。

【0006】また近年、急速に発展してきたLCDにおいて、LCDの中でもとりわけ1面素ごとにTFTを組み込んだアクティブマトリクス型LCD(以下、「AM-LCD」という)は、その応答速度の早さからブラウン管に代わる次世代表示デバイスの本命とみなされており、表示画面の大面积化が望まれている。このようなAM-LCDのTFT回路の形成にも、ICの場合と同様にレジストが用いられている。

【0007】さらにLCDを製造する際には、従来熱硬化性樹脂組成物を用いて形成されている層間絶縁膜、カラーフィルタ用保護膜などの永久膜を、レジストと同様の組成物で形成しようとする試みが行われている。

【0008】このようなLCDの永久膜には、耐熱性、耐薬品性、透明性などが要求されるが、上記のようなノボラック樹脂とキノンジアジド化合物とを含む従来のポジ型レジストでは、耐薬品性、基板との密着性、耐熱性などの点で充分満足のいく永久膜を形成できるものではなかった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新しい感放射線性樹脂組成物を提供することである。本発明の他の目的は、IC、LCD用TFT回路などの回路製造用であって、感度、現像性、残膜率、耐熱性および基板との密着性に優れた、アルカリ水溶液からなる現像液によって現像しうるポジ型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物を提供することである。

【0010】本発明のさらなる他の目的は、LCDの層間絶縁膜およびカラーフィルタ保護膜で例示される永久膜を形成するためのものであって、耐熱性、基板との密着性、可視光領域における透明性、耐薬品性に優れた永久膜を与え得る感放射線性樹脂組成物を提供することである。

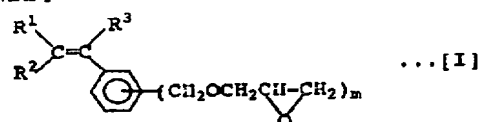
## 【0011】

【発明を解決するための手段】本発明の上記目的および利点は、

【A】(a-1) 不飽和カルボン酸および(a-2) 下記一般式【I】

## 【0012】

## 【化2】



【0013】(上記一般式【I】中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は各々独

立に、水素原子または炭素数1〜10のアルキル基であり、 $m$ は1〜5の整数である。)で示されるエポキシ基含有ラジカル重合性化合物、とを共重成分として含有する共重合体(以下、「共重合体[A]」ともいう)、[B] 1,2-キノンジアジド化合物、並びに[C] 潜在性酸発生剤、を含有することと特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。以下、本発明を詳述するが、それにより本発明の別の目的、利点および効果が明らかとなろう。

【0014】以下、まず本発明に係る感放射線性樹脂組成物に含まれる各成分について説明する。なお、本発明で「放射線」という語は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、 $\gamma$ 線、シンクロトロン放射線、プロトンビーム線などを含む概念で用いられる。

【0015】共重合体[A]  
本発明で用いられる共重合体[A]は、不飽和カルボン酸(a-1)および上記一般式[I]で示されるエポキシ基含有ラジカル重合性化合物(a-2)を共重成分として含有し、必要に応じて上記不飽和カルボン酸(a-1)およびエポキシ基含有ラジカル重合性化合物(a-2)と共重合しうる他のラジカル重合性化合物(以下、「他のラジカル重合性化合物」ともいう。)(a-3)を共重成分として含有する共重合体である。

【0016】本発明で用いられる上記不飽和カルボン酸(a-1)としては、エチレン性不飽和二重結合を有する不飽和カルボン酸が挙げられる。

【0017】このような不飽和カルボン酸(a-1)の具体例としては、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、 $\alpha$ -ビニル安息香酸、 $m$ -ビニル安息香酸、 $p$ -ビニル安息香酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、1,4-シクロヘキセンジカルボン酸、3-ビニルフタル酸、4-ビニルフタル酸、メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸、1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸、ジメチルテトラヒドロフタル酸などのジカルボン酸が挙げられる。これらのうち、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸などが好ましく用いられる。

【0018】また、本発明では、不飽和カルボン酸(a-1)として、カルボキシ基の一部が未反応のまま残存している、上記不飽和カルボン酸の部分エステル化合物または部分アミド化合物、例えば不飽和ジカルボン酸のハーフエステルまたはハーフアミドを用いることもできる。このような不飽和カルボン酸のハーフエステルまたはハーフアミドとしては、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチルなどが好ましく用いられる。これらの化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0019】上記一般式[I]で示されるエポキシ基含有ラジカル重合性化合物(a-2)の具体例としては、

$\alpha$ -ビニルベンジルグリシジルエーテル、 $m$ -ビニルベンジルグリシジルエーテル、 $p$ -ビニルベンジルグリシジルエーテル、 $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -ビニルベンジルグリシジルエーテル、 $\alpha$ -メチル- $m$ -ビニルベンジルグリシジルエーテル、 $\alpha$ -メチル- $p$ -ビニルベンジルグリシジルエーテル、2,3-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2,4-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2,5-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2,6-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2,3,4-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2,3,5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2,3,6-トリグリシジルオキシメチルスチレン、3,4,5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2,4,6-トリグリシジルオキシメチルスチレンなどが挙げられる。

【0020】これらのうち、 $\alpha$ -ビニルベンジルグリシジルエーテル、 $m$ -ビニルベンジルグリシジルエーテル、 $p$ -ビニルベンジルグリシジルエーテルなどが好ましく用いられる。これらの化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0021】本発明で用いられる他のラジカル重合性化合物(a-3)の具体例としては、(メタ)アクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -エチル(メタ)アクリル酸グリシジル、 $\alpha$ - $n$ -プロピル(メタ)アクリル酸グリシジル、 $\alpha$ - $n$ -ブチル(メタ)アクリル酸グリシジル、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシヘプチル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -エチル-6,7-エポキシヘプチル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、 $\alpha$ -ビニルグリシジルエーテルなどの上記一般式[I]で示されないエポキシ基含有ラジカル重合性化合物；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -メトキシメチルスチレン、 $p$ -tert-ブトキシスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレン類；ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、イソプレンなどのジエン類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸- $n$ -プロピル、(メタ)アクリル酸- $i$ -プロピル、(メタ)アクリル酸- $n$ -ブチル、(メタ)アクリル酸-sec-ブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸イソボロニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸アロパギル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ナフチル、(メタ)アクリル酸アントラセニル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸フリル、(メタ)アクリル

酸テトラヒドロフリル、(メタ)アクリル酸ビラニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェネシル、(メタ)アクリル酸クレシル、(メタ)アクリル酸-1,1,1-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロ-n-プロピル、(メタ)アクリル酸パーフルオロ-i-プロピル、(メタ)アクリル酸トリフェニルメチル、(メタ)アクリル酸クミルなどの(メタ)アクリル酸エステル；

【0022】(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；(メタ)アクリル酸-アミド、-N,N-ジメチルアミド、-N,N-プロピルアミドなどの(メタ)アクリル酸アミド；(メタ)アクリル酸-アニリド、(メタ)アクリロニトリル、アクロレイン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、酢酸ビニルなどのビニル化合物；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどの不飽和ジカルボン酸ジエステルなどが挙げられる。

【0023】これらのうち、(メタ)アクリル酸グリシジル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-tertブトキシスチレン、メタクリル酸ジシクロペンタニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ベンジル、ブタジエンなどが好ましく用いられ、メタクリル酸グリシジルおよびスチレンが特に好ましく用いられる。メタクリル酸グリシジルを共重成分として用いることにより、共重合体[A]の放射線照射後の架橋密度を高めることができ、その結果、耐薬品性がより向上する。また、スチレンを共重成分として用いることにより、ポリマーのアルカリ溶解性を任意にコントロールすることができ、その結果、解像度および残膜率が向上する。これらの化合物は、単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0024】本発明で用いられる共重合体[A]は、上記の各化合物を共重合させることにより得られ、不飽和カルボン酸(a-1)を、通常5~50重量%、好ましくは10~40重量%の量で、エポキシ基含有ラジカル重合性化合物(a-2)を、通常5~90重量%、好ましくは20~50重量%の量で、他のラジカル重合性化合物(a-3)を、通常70重量%以下、好ましくは20~60重量%の量で含有している。

【0025】不飽和カルボン酸(a-1)の含量が5重量%未満であると、得られる被膜はアルカリ水溶液からなる現像液に対する溶解性が低下して現像性が悪化したり、感度が低下する場合がある。一方50重量%を超えると、得られる被膜はアルカリ水溶液に対する溶解性が大きくなりすぎ、得られるレジストパターンは残膜率が悪化する場合がある。また、エポキシ基含有ラジカル重合性化合物(a-2)の含量が5重量%未満であると、

得られる被膜は架橋密度が不足して耐熱性や耐薬品性が劣ることがあり、一方90重量%を超えると、得られる被膜はアルカリ水溶液に対する溶解性が低下して現像性が悪化したり、感度が低下する場合がある。さらに、他のラジカル重合性化合物(a-3)の含量が70重量%を超える場合には、ポリマーのアルカリ水溶液からなる現像液に対する溶解性のバランスが悪くなり、パターンニングが困難になる場合がある。

【0026】本発明で用いられる共重合体[A]は、ポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という)が、通常、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ 、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ であることが望ましい。Mwが $2 \times 10^3$ 未満であると、得られる被膜は、現像性、残膜率などが低下したり、またパターン形状、耐熱性などに劣ることがあり、一方 $10 \times 10^4$ を超えると、感度が低下したりパターン形状に劣ることがある。

【0027】上記のような本発明で用いられる共重合体[A]は、不飽和カルボン酸(a-1)と、上記式[I]で示されるエポキシ基含有ラジカル重合性化合物(a-2)と、他のラジカル重合性化合物(a-3)と、種々の重合方法により共重合させることによって得られるが、溶媒中で、触媒(重合開始剤)の存在下に共重合させる方法が好ましい。

【0028】共重合に用いられる溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒が挙げられる。これらの溶媒は、重合性化合物[(a-1)、(a-2)]

および(a-3)]の合計100重量部に対して、通常20~1000重量部の量で用いられる。

【0029】また、触媒としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものを広く用いることができ、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、トープチルパーオキシヒバレート、1,1'-ビス(トープチルパーオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化化合物および過酸化水素などを用いることができる。ラジカル重合開始剤として過酸化化合物を用いる場合には、過酸化化合物を還元剤とともに用いてレドックス型重合開始剤としてもよい。さらに、上記共重合において、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマーなどの分子量調節剤を添加することもできる。

【0030】上記共重合体[A]は、カルボキシル基とエポキシ基とを有しており、アルカリ可溶性と自己架橋性とを有する。また、共重合体[A]は、アルカリ水溶液に対して適切な溶解性を有しており、高感度、高残膜率且つ現像性に優れた感光放射線性樹脂組成物を得ることができる。さらに共重合体[A]を用いることによって得られるレジストパターンは、耐熱性、基板との密着性、可視光域での透明性、耐薬品性などの諸特性に優れる。

【0031】[B]1,2-キノンジアジド化合物、本発明で用いられる1,2-キノンジアジド化合物としては、ヒドロキシ化合物と1,2-キノンジアジドスルホン酸とのエステル化合物が用いられる。この1,2-キノンジアジド化合物としては、ヒドロキシ化合物の水酸基の全てまたは一部が1,2-キノンジアジドスルホン酸でエステル化された化合物を用いることができ、具体的にヒドロキシ化合物の水酸基の20~100%が1,2-キノンジアジドスルホン酸でエステル化された化合物を用いることができる。

【0032】このような1,2-キノンジアジド化合物の具体例としては、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、トリヒドロキシベンゾフェノンと1,2-キノンジアジドスルホン酸とのエステル化合物；2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,

3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、テトラヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化合物；

【0033】2,3,4,2',6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,2',6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3,4,5,2',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3,4,5,2',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、ペンタヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化合物；2,4,6,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,4,6,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3,4,5,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3,4,5,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、ヘキサヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化合物；

【0034】ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、ビスジヒドロキシフェニルメタンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化合物；ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス

(*p*-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、ビスヒドロキシフェニルメタンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物;トリ(*p*-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、トリ(*p*-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、トリヒドロキシフェニルメタンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物;

【0035】1,1,1-トリ(*p*-ヒドロキシフェニル)エタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,1-トリ(*p*-ヒドロキシフェニル)エタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、トリヒドロキシフェニルエタンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物;ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、ビストリヒドロキシフェニルメタンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物;2,2-ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2-ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、ビストリヒドロキシフェニルプロパンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物;1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、トリス(ジメチルヒドロキシフェニル)フェニルプロパンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物;

【0036】4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、ヒドロキシフェニルメチルエチルフェニルエチリデンビスフェノールと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物;ビス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェ

ニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、ビス(ジメチルヒドロキシフェニル)ヒドロキシフェニルメタンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物;3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スビロインデン-5,6,7,5',6',7'-ヘキサノール-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スビロインデン-5,6,7,5',6',7'-ヘキサノール-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、テトラメチルスビロインデンヘキサノールと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物;2,2,4-トリメチル-7,2',4'-トリヒドロキシフラバン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2,4-トリメチル-7,2',4'-トリヒドロキシフラバン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどの、トリメチルトリヒドロキシフラバンと1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステル化物が挙げられる。

【0037】これらのうち、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3,4,5,2',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,2,4-トリメチル-7,2',4'-トリヒドロキシフラバン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2,4-トリメチル-7,2',4'-トリヒドロキシフラバン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,1,1-トリ(*p*-ヒドロキシフェニル)エタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,1-トリ(*p*-ヒドロキシフェ

ニル) エタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどが好ましく用いられる。これらの1,2-キノンジアジド化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0038】上記のような1,2-キノンジアジドスルホン酸エステル類は、例えば1,2-キノンジアジドスルホン酸のハロゲン化物を、塩基触媒の存在下で、対応するヒドロキシ化合物でエステル化させることにより得られる。

【0039】このようなエステル化反応においては、ヒドロキシ化合物の全水酸基に対して、1,2-キノンジアジドスルホン酸のハロゲン化物を通常10~120モル%用いることが望ましい。

【0040】〔C〕潜在性酸発生剤

本発明で用いられる潜在性酸発生剤は、加熱により酸を発生するカチオン重合触媒であり、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩などのオニウム塩が用いられる。中でも、スルホニウム塩およびベンゾチアゾリウム塩が好ましい。

【0041】上記スルホニウム塩の具体例としては、4-アセトフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-4-(ベンジルオキシカルボニルオキシ)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-(ベンゾイルオキシ)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-(ベンゾイルオキシ)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-3-クロロ-4-アセトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートなどのアルキルスルホニウム塩；ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベ

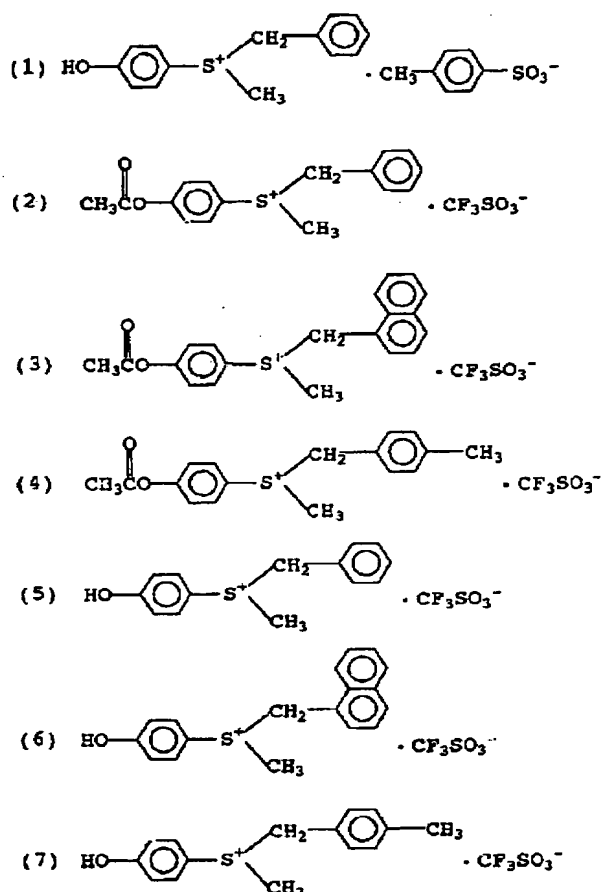
ンジル-2-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェートなどのベンジルスルホニウム塩；

【0042】ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルジベンジルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-メトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェートなどのジベンジルスルホニウム塩；p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、p-ニトロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、p-ニトロベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3,5-ジクロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、o-クロロベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートなどの置換ベンジルスルホニウム塩；下記式(1)~(7)で示されるスルホニウム塩が挙げられる。

【0043】

【化3】





【0044】上記ベンゾチアゾリウム塩の具体例としては3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロホスフェート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムテトラフルオロボレート、3-(p-メトキシベンジル)ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-2-メチルチオベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-5-クロロベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネートなどのベンジルベンゾチアゾリウム塩が挙げられる。

【0045】これらのうち、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネートなどが好ましく用いられる。これ

らの市販品としては、サンエイド SI-L85、同SI-L110、同SI-L145、同SI-L150、同SI-L160（三新化学工業（株）製）などが挙げられる。これらの化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせる用いることができる。

#### 【0046】他の成分

本発明に係る感放射線性樹脂組成物は、感度をさらに向上させる目的で、1,2-キノンジアジド化合物に対する増感剤を含んでいてもよい。このような増感剤としては、2H-ピリド-（3,2-b）-1,4-オキサジン-3（4H）-オン類、10H-ピリド-（3,2-b）-1,4-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類などが挙げられる。上記増感剤は、1,2-キノンジアジド化合物[B]100重量部に対して、通常100重量部以下、好ましくは10重量部以下の量で必要に応じて用いられる。

【0047】また、本発明の感放射線性樹脂組成物は、耐熱性、基板との密着性を向上させる目的で、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するラジカル重合性を有

さない化合物を含んでいてもよい。このような化合物としては、例えばエビコート1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828（商品名；油化シェルエポキシ（株）製）などのビスフェノールA型エポキシ樹脂；エビコート807（商品名；油化シェルエポキシ（株）製）などのビスフェノールF型エポキシ樹脂；エビコート152、同154（商品名；油化シェルエポキシ（株）製）、EPPN201、同202（商品名；日本化薬（株）製）などのフェノールノボラック型エポキシ樹脂；EOCN102、同103S、同104S、1020、1025、1027（商品名；日本化薬（株）製）、エビコート180S75（商品名；油化シェルエポキシ（株）製）などのクレゾールノボラック型エポキシ樹脂；エビコート1032H60、同XY-4000（商品名；油化シェルエポキシ（株）製）などのポリフェノール型エポキシ樹脂；CY-175、同177、同179、アルダライトCY-182、同192、184（商品名；チバーガイギー（株）製）、ERL-4234、4299、4221、4206（商品名；U.C.C社製）、ショードイン509（商品名；昭和電工（株）製）、エビクロン200、同400（商品名；大日本インキ（株）製）、エビコート871、同872（商品名；油化シェルエポキシ（株）製）、ED-5661、同5662（商品名；セラニーズコーティング（株）製）などの環状脂肪族エポキシ樹脂；エポライト100MF（共栄社油脂化学工業（株）製）、エビオールTMP（日本油脂（株）製）などの脂肪族ポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0048】これらの化合物は、共重合体[A]100重量部に対して、50重量部以下の量で必要に応じて用いられる。

【0049】さらに本発明の感放射線性樹脂組成物は、ストリーション（塗布すじあと）の防止、現像性の向上などの目的で、界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤；エフトップEF301、同303、同352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、同F172、同F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC-430、同FC-431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-

-104、同SC-105、同SC-106（旭硝子（株）製）などのフッ素系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、ポリフローNo. 57、同95（共栄社油脂化学工業（株）製）などの（メタ）アクリル酸共重合体系界面活性剤が挙げられる。上記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の固形分100重量部に対して、2重量部以下、好ましくは1重量部以下の量で必要に応じて用いられる。

【0050】その他、本発明の感放射線性樹脂組成物は、基板との密着性を向上させる目的で、密着助剤を含んでいてもよい。このような密着助剤としては、官能性シランカップリング剤などが挙げられる。さらに本発明に係る感放射線性樹脂組成物は、必要に応じて帯電防止剤、保存安定剤、消泡剤、顔料、染料などを含んでいてもよい。

【0051】感放射線性樹脂組成物

本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の共重合体[A]、1,2-キノンジアジド化合物、潜在性酸発生剤および必要に応じて他の成分からなるが、共重合体[A]100重量部に対して、1,2-キノンジアジド化合物[B]を5～100重量部、好ましくは10～50重量部、潜在性酸発生剤[C]を0.1～50重量部、好ましくは1～10重量部含んでいることが望ましい。

【0052】感放射線性樹脂組成物中の1,2-キノンジアジド化合物の量が、共重合体[A]100重量部に対して5重量部未満であると、該組成物から形成される塗膜は放射線照射部と放射線未照射部との溶解度差が小さくなって現像によるパターンニングが困難になることがあり、一方100重量部を超えると、短時間の放射線照射では1,2-キノンジアジド化合物が十分に分解されず、感度が低下してしまうことがある。また、潜在性酸発生剤の量が、共重合体[A]100重量部に対して0.1重量部未満であると、加熱時に発生する酸の量が少ないため、系の架橋密度が十分に上がらず、耐薬品性が低下する場合がある。一方50重量部を超えると、保存中に潜在性酸発生剤が樹脂組成物溶液中に析出してしまう場合がある。

【0053】本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の各成分を均一に混合することによって容易に調製することができ、通常、適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。例えば、共重合体[A]を溶媒に溶解し、この溶液に1,2-キノンジアジド化合物、潜在性酸発生剤および必要に応じて他の成分を所定の割合で混合することにより、溶液状態の感放射線性樹脂組成物を調製することができる。

【0054】該溶媒としては、共重合体[A]を製造する際に用いられた溶媒と同様の溶媒を用いることができる。さらに、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチ

ルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの溶媒を用いることもできる。

【0055】これらの溶剤のうち、溶解性および塗膜の形成のしやすさから、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；乳酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのジエチレングリコール類；2-ヘプタノンなどのケトン類が好ましく用いられる。

【0056】本発明の感放射線性樹脂組成物は、固形分濃度が好ましくは20～40重量%となるように溶媒に溶解された溶液として被塗布物に塗布される。また、上記のように調製された感放射線性樹脂組成物溶液は、孔径が0.2 $\mu$ m程度のフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することが好ましい。このように調製された感放射線性樹脂組成物溶液は、長期間の貯蔵安定性にも優れる。

#### 【0057】使用方法

上記感放射線性樹脂組成物溶液は、基板表面に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって、塗膜を形成することができる。基板表面への感放射線性樹脂組成物溶液の塗布方法は、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法などの各種の方法を採用することができる。

【0058】次いでこの塗膜は、加熱（ブレイク）される。加熱することによって、溶剤が揮発し、流動性のない塗膜が得られる。加熱条件は、各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常60～120℃で10～600秒間程度である。

【0059】次に加熱された塗膜に所定パターンマスクを介して放射線を照射した後、現像液により現像し、不要な部分を除去する。現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水などの無機アルカリ類；エチルアミン、n-プロピルアミンなどの第一級アミン類；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミンなどの第二級アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、N-メチルピロリドンなどの第三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒド

ロキシド、コリンなどの第四級アンモニウム塩；ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンなどの環状アミン類のアルカリ類からなるアルカリ水溶液を用いることができる。また上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒、界面活性剤などを適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

【0060】現像時間は、通常30～180秒間であり、また現像の方法は液盛り法、ディッピング法などのいずれでも良い。現像後、流水洗浄を30～90秒間行い、圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、基板上の水分を除去し、パターン状被膜が形成される。その後このパターン状被膜に、高圧水銀灯などによる放射線を全面照射し、パターン状被膜中に残存する1,2-キノンジアジド化合物を完全に分解させる。続いて、ホットプレート、オープンなどの加熱装置により、所定温度、例えば150～250℃で、所定時間、例えばホットプレート上なら5～30分間、オープン中では30～90分間加熱処理をすることによって、パターン状架橋被膜を得ることができる。

#### 【0061】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0062】共重合体[A]の合成

##### 合成例1（共重合体[A-1]の合成）

攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセバブルフラスコに、表1に示す各化合物を仕込み、30分間窒素でバージした後、セバブルフラスコを油浴に浸し、内温を70℃に保って3時間重合反応を行った。得られた重合体溶液の固形分濃度は、27.9重量%であった。共重合体[A-1]のMwは、 $1.12 \times 10^4$ であった。なおMwは、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）（東ソー（株）製HLC-8020）を用いて測定したポリスチレン換算分子量である。（以下、同じ。）

#### 【0063】合成例2～5（共重合体[A-2]～[A-3]の合成）




合成例1において、表1に示すような各成分および溶媒を表1に示す量で仕込んだ以外は、合成例1と同様にして共重合体[A-2]～[A-5]を含む重合体溶液を得た。得られた各重合体溶液の固形分濃度およびMwを表1に併せて示す。

#### 【0064】

#### 【表1】

(g)	共重合体				
	[A-1]	[A-2]	[A-3]	[A-4]	[A-5]
(a-1) メタクリル酸 イタコン酸モノメチル イタコン酸モノブチル	11.0	18.0	13.0	20	25
(a-2) p-ヒニルベンジルグリシジルエーテル	27.0	33.0	87.0	30	35
(a-3) メタクリル酸グリシジル メタクリル酸ジクロペンタニル スチレン	62.0	33.0 10.0 6.0		30	20
重合開始剤 N,N'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル	5.0	7.0	10.0	5.0	5.0
溶媒 ジエチレングリコールジメチルエーテル ジエチレングリコールジメチルエーテル 2-ヒドロキシプロピオン酸エチル	250	200	100	200	200
重合体溶液の固形分濃度 (重量%)	27.9	32.4	48.3	30.2	31.5
Mw (×10 <sup>4</sup> )	1.12	0.98	1.33	1.43	1.86

【0065】感放射線性樹脂組成物の評価

	A	B	C
断面形状			

【0069】【耐熱性】約100 $\mu$ m×100 $\mu$ mのパターン状被膜が形成されたシリコンウェハに、365nmにおける光強度が5mwの紫外線を60秒間照射した。その後ホットプレートで200℃で15分間加熱した。加熱後のパターン状被膜をさらに1時間加熱し、熱分解による膜減りが3%以上となる温度を調べた。この温度が230℃以上を○とし、200℃以上230℃未満を△とし、200℃未満を×とした。

以下の実施例で得られる感放射線性樹脂組成物について、下記のようにパターン状被膜を形成して評価した。

(i) 4インチのシリコンウェハに、各実施例で得られた感放射線性樹脂組成物(表3に示す)の溶液をスピナーを用いて塗布した後、90℃で2分間ホットプレート上で加熱して膜厚2.0 $\mu$ mの塗膜を形成した。

(ii) 得られた塗膜を、(株)ニコン製NSR-1755i7A縮小投影露光機(NA=0.50、 $\lambda$ =365nm)により露光時間を変化させて露光した後、表3に示す濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、25℃で1分間現像した。

(iii) 次いで、塗膜を水でリンスし、乾燥することによりシリコンウェハ上にパターン状被膜を形成した。

【0066】評価項目と評価方法を以下に示す。

【感度】上記のように作成されたパターン状被膜において、ライン線幅2.0 $\mu$ mのパターン状被膜が得られるのに必要な露光時間(以下、「最適露光時間」という。)を求めた。

【解像度】最適露光時間において解像している最小のスペースパターンの寸法を走査型電子顕微鏡で測定した。

【残膜率】(現像後の膜厚/現像前の膜厚)×100を求め、90%以上を○とし、90%未満を×とした。

【現像性】現像後のパターン状被膜の表面荒れ、スペース部分の現像残り(スカム)の有無を走査型電子顕微鏡で観察した。スカムが認められなかったときを○とし、認められたときを×とした。

【0067】【パターン形状】最適露光時間におけるパターン状被膜の断面形状を走査型電子顕微鏡で観察した。断面形状の評価基準を表2に示す。形状がAのように正方形あるいは長方形の場合は良好(○)とし、BあるいはCのようにAの形状とは異なることが認められたときは不良(×)とした。

【0068】

【表2】

【0070】【密着性】0.66 $\mu$ mの熱酸化膜付きシリコンウェハを用いて、5.0 $\mu$ mL/Sパターン状被膜を形成し、150℃で5分間ホットプレートで加熱した。加熱されたシリコンウェハを、40重量%フッ化アンモニウム水溶液と50重量%フッ化水素水溶液との6:1(容量比)混合液である25℃エッチング液に6分間浸漬し、パターン状被膜のアンダーカット(表2で示されるパターン形状の最上部と最下部のパターン幅の

差)を走査型電子顕微鏡で観察し、 $1.0\mu\text{m}$ 未満を○とし、 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $1.3\mu\text{m}$ 未満を△とし、 $1.3\mu\text{m}$ 以上を×とした。

【0071】耐薬品性 耐熱性の評価と同様にして、約 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ のパターン状架橋被膜を形成し、ジメチルスルホキシドに $80^\circ\text{C}$ で15分間浸漬し、浸漬前後の膜厚の変化率と、被膜の表面状態を調べた。表面に荒れが認められず、且つ膜厚の変化率が5%未満のものを○とし、表面に荒れが認められず、且つ膜厚の変化率が5%以上10%未満のものを△とし、表面に荒れが認められるもの、または膜厚の変化率が10%以上のものを×とした。

#### 【0072】感放射線性樹脂組成物の調製

##### 実施例1

合成例1で得られた共重合体【A-1】(固形分)100重量部と、1,2-キノンジアジド化合物として、3,4,5,2',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン(1モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(4モル)との縮合物(【B-1】)40重量部と、潜在性酸発生剤として、サンエイDSI-150(三新化学工業(株)製)3.5重量部とを混合し、固形分濃度が30重量%になるようにジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解させた後、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のミリポアフィルタで濾過して感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。得られた感放射線性樹脂組成物溶液から、上記(1)のようにしてパターンを形成し、評価した。結果を表3および表4に示す。またこの感放射線性樹脂組成物溶液を $5^\circ\text{C}$ で3か月間保存した後、パターン状被膜を形成して評価した結果、上記のような調製直後の感放射線性樹脂組成物と同等の結果が得られ、

この感放射線性樹脂組成物は貯蔵安定性にも優れていることがわかった。

##### 【0073】実施例2～15

実施例1において、表1に示すような各成分に代えた以外は、実施例1と同様にして感放射線性樹脂組成物溶液を調製した。結果を表3および表4に示す。

【0074】なお、表3中、成分の略称は次の化合物を示す。

【B-1】・・・3,4,5,2',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン(1モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド(4モル)との縮合物

【B-2】・・・4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール(1モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(2モル)との縮合物

【B-3】・・・1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル-3-フェニル)プロパン(1モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(1.9モル)との縮合物

【B-4】・・・2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン(1モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(2.6モル)との縮合物

##### 【0075】比較例

実施例1において、潜在性酸発生剤成分を用いなかった以外は、実施例1と同様にパターン状被膜を形成した。結果を表3および表4に示す。

##### 【0076】

##### 【表3】

	共重合体 の種類	1,2-キノンジアジド		潜在性酸発生剤		現像液 濃度 (TMAH aq wt%)	感 度 (mj/cm <sup>2</sup> )	解像度 ( $\mu\text{m}$ )
		種 類	重量部 <sup>1)</sup>	種 類	重量部 <sup>1)</sup>			
実施例1	A-1	B-1	40	C-1	3.5	0.1	120	0.7
" 2	"	B-2	30	"	"	"	150	0.6
" 3	"	B-3	"	"	"	"	190	0.6
" 4	"	B-4	"	"	"	"	100	0.8
" 5	"	B-1	40	"	"	"	120	0.7
" 6	A-2	B-1	"	"	1.0	0.5	150	0.7
" 7	"	B-2	30	"	"	"	180	0.6
" 8	"	B-3	"	"	"	"	220	0.6
" 9	"	B-4	"	"	"	"	110	0.8
" 10	"	B-2	"	"	"	"	180	0.6
" 11	A-3	B-2	"	"	2.0	0.2	160	0.6
" 12	"	B-3	"	"	"	"	190	0.6
" 13	A-4	B-2	"	"	"	"	170	0.6
" 14	"	B-3	"	"	"	"	200	0.6
" 15	A-5	B-2	"	"	"	0.3	130	0.6
" 16	"	B-3	"	"	"	"	180	0.6
比較例	A-1	B-1	40	—	—	0.1	120	0.7

注：1)重量部は、共重合体100重量部に対する値である。

##### 【0077】

##### 【表4】

	現像性	残膜率	パターン形状	耐熱性	密着性	耐薬品性
実施例1	○	○	○	○	○	○
" 2	○	○	○	○	○	○
" 3	○	○	○	○	○	○
" 4	○	○	○	○	○	○
" 5	○	○	○	○	○	○
" 6	○	○	○	○	○	○
" 7	○	○	○	○	○	○
" 8	○	○	○	○	○	○
" 9	○	○	○	○	○	○
" 10	○	○	○	○	○	○
" 11	○	○	○	○	○	○
" 12	○	○	○	○	○	○
" 13	○	○	○	○	○	○
" 14	○	○	○	○	○	○
" 15	○	○	○	○	○	○
" 16	○	○	○	○	○	○
比較例	○	○	○	△	○	×

## 【0078】

【発明の効果】本発明に係る感放射線性樹脂組成物は、感度、現像性、残膜率、耐熱性、基板との密着性、透明性に優れるとともに、とりわけ耐薬品性に優れた被膜（パターン）を形成することができる。このような本発明の感放射線性樹脂組成物は、半導体集積回路（IC）および液晶ディスプレイ（LCD）用薄膜トランジスタ（TFT）回路のみならず、回路製造用のマスクなどを作成するためなどのポジ型レジストとして、さらには層間絶縁膜、カラーフィルタ用保護膜などの永久膜用形成材料としても好適である。

【0079】以上、詳述した本発明の感放射線性樹脂組成物について、好ましい態様を下記する。

1. 共重合体〔A〕が（a-1）成分を5～50重量％、（a-2）成分を5～90重量％、そして、（a-3）成分を5～70重量％含有する組成物。
2. 共重合体〔A〕の（a-1）成分がメタクリル酸、アクリル酸およびイタコン酸から選択される少なくとも1種であり、（a-2）成分が $\alpha$ -ビニルベンジルグリ

シジルエーテル、 $m$ -ビニルベンジルグリシジルエーテルおよび $p$ -ビニルベンジルグリシジルエーテルから選択される少なくとも1種であり、そして（a-3）成分がメタクリル酸グリシジルおよびスチレンの少なくともいずれかである組成物。

3. 共重合体〔A〕のポリスチレン換算重量平均分子量が $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ である組成物。

4. 1,2-キノンジアジド化合物が、ヒドロキシ化合物と1,2-キノンジアジドスルホン酸とのエステル化物である組成物。

5. 潜在性酸発生剤が、加熱により酸を発生するオニウム塩である組成物。

6. オニウム塩が、スルホニウム塩およびベンゾチアゾリウム塩の少なくともいずれかである上記5の組成物。

7. 共重合体〔A〕100重量部に対して、1,2-キノンジアジド化合物を5～100重量部、より好ましくは10～50重量部、潜在性酸発生剤を0.1～50重量部、より好ましくは1～10重量部含有している組成物。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

G03F 7/027  
7/029  
7/033

H01L 21/027

識別記号

515

庁内整理番号

FI

G03F 7/027  
7/029  
7/033

H01L 21/30

技術表示箇所

515

502R